

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Chihiro FUJISAWA, et al.**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Filed: **March 22, 2001**

For: **NICKEL ELECTRODE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND METHOD OF
MANUFACTURING THE SAME**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

March 22, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:


Japanese Appln. No. 2000-087628, filed March 27, 2000

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI
McLELAND & NAUGHTON, LLP



Stephen G. Adrian
Reg. No. 32,878

Atty. Docket No.: 010352
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357
SGA/ll

1-0978 U.S. PTO
09/013998
03/22/01

2

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

Jc978 U.S. Pro
09/813998
03/22/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-087628

出 願 人

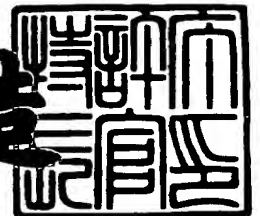
Applicant (s):

三洋電機株式会社

2000年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3106357

【書類名】 特許願

【整理番号】 LAA0990020

【提出日】 平成12年 3月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/28
H01M 4/32
H01M 4/48
H01M 4/52

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 藤澤 千浩

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 玉川 卓也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 柴田 陽一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090446

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 司朗

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014823

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004596

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル極及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、コバルトを固溶状態で含む水酸化ニッケルを主体とする活物質層の表面に、C a、A l、S r、S c、Y 及びランタノイド系元素から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素を含む化合物層が形成されている活物質を、導電性多孔体に充填してなるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、前記固溶状態のコバルトの比率が前記水酸化ニッケルのニッケルに対して金属モル比換算で 0.5～3% であり、かつ前記活物質表面に形成される C a、A l、S r、S c、Y 及びランタノイド系元素から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素を含む化合物の比率が、活物質中の全ニッケルに対して、金属モル比換算で 0.3～5.0% である

ことを特徴とするアルカリ蓄電池用のニッケル極。

【請求項 2】 前記活物質を被覆する化合物層において、C a、A l、S r、S c、Y 及びランタノイド系元素から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素を含む化合物の比率が金属モル比換算で 2 0 % 以上である

ことを特徴とする請求項 1 に記載のアルカリ蓄電池用のニッケル極。

【請求項 3】 導電性多孔体基板に少なくとも、金属モル比換算でコバルトを固溶状態にて 0.5～3% 含む水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填した後、当該基板表面に C a、A l、S r、S c、Y 及びランタノイド系元素から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素を含む化合物層を形成する

ことを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

【請求項 4】 少なくとも、金属モル比換算でコバルトを固溶状態にて 0.5～3% 含む水酸化ニッケルを主体とする活物質表面に、C a、A l、S r、S c、Y 及びランタノイド系元素から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素を含む化合物層を形成した後、導電性多孔体基板に、当該活物質を充填する

ことを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ蓄電池用ニッケル極及びその製造方法に関し、特に、活物質の改良に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】

従来のアルカリ蓄電池用ニッケル極を用いたアルカリ蓄電池では、充電反応と酸素ガス発生反応とが電位的に近接しており、高温下では酸素過電圧（本明細書では充電反応と酸素ガス発生反応の電位差という意味で用いる。）が低下するため、充電効率が低下する問題を有していた。

【0003】

この高温での充電効率の低下を抑制するため、酸素過電圧を増大させる以下の手法が提案されている。

【0004】

この一つとして水酸化ニッケル中にコバルトを固溶する方法が従来より行われているが、この方法ではコバルトを多量に固溶させると作動電圧が低下し、そればかりか、コバルトは高価であるので製造コストも嵩んでしまう。

【0005】

また、特開平11-73957号には、ニッケル極内部に、ニッケルとコバルトとイットリウムとを万遍なく混在させる技術が開示されているが、この技術では、高温での充電効率向上の効果がさほど得られない。

【0006】

また、特開平10-125318号には、水酸化ニッケル活物質粒子にMg、Ca、Al、Sr、などからなる群と、Co、Mnからなる群のなかの元素を固溶させた独立の結晶である表層部を設ける手法が開示されている。しかし、実際には、エネルギー密度を低下させないという観点から、ニッケル以外の活物質をできるだけ少なくする必要がある。また、Mg、Ca、Al、Sr、などからなる群のなかの元素を固溶させるだけで高温での充電効率低下を抑制でき、Co、Mnなどの元素を固溶させる必要はない。更に、表面層において、コバルトを水酸化ニッケル活物質に固溶すると作動電圧が低下するので、使用するの望まし

いとは言えない。

【 0 0 0 7 】

また、特開平 1 0 - 1 4 9 8 2 1 号には、表面に C a、T i などを高濃度を含み、内部に A l、V などを高濃度を含むというように表面と内部とで組成を異ならせて活物質を形成する手法が開示されている。しかし、表面層は、ニッケルが主成分であるので、添加剤の効果があまりなく、高温での充電効率向上の効果がさほど得られない。

【 0 0 0 8 】

そこで、本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであって、高温での充電特性に優れ、製造コストがさほど高くないアルカリ蓄電池用ニッケル極及びその製造方法を提供することを目的としている。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

前述したようにニッケル極中にコバルト、及び C a、A l、S r、S c、Y、及びランタノイド系元素を配合する方法は従来から提案されているが、発明者らは、鋭意検討した結果、より安価で、かつアルカリ蓄電池に適用した場合、高温時の充電効率低下を抑制し、作動電圧の高いニッケル極を得るためには、それらの配合位置及び配合量を規定する必要性があることを見出した。

【 0 0 1 0 】

即ち、コバルトはニッケル活物質中に固溶させることによって、充電効率を向上させることができるが、その反面、作動電圧の低下、又、用いる量によっては製造コストの上昇という問題が残り、高温特性、作動電圧、及び製造コスト、各要素に対する要求のバランスを取るのは難しい。

【 0 0 1 1 】

また、C a、A l、S r、S c、Y、及びランタノイド系元素は、必ずしも、ニッケルと固溶させなくても、電解液と活物質との界面に存在すれば、全体としてより少ない量でこれらの元素の持つ酸素過電圧を上昇させる作用を発揮させることができる。つまり、これらの元素は、活物質の表面部分に保持させる必要がある。

【0 0 1 2】

一方、活物質表面に保持させるCa、Al、Sr、Sc、Y、及びランタノイド系元素を多量に用いれば酸素過電圧は上昇するが、これらの元素は、充放電反応には直接関与せず、むしろ抵抗成分として働き、また、エネルギー密度の観点からも、あまり多くすることは實際上望ましくない。

【0 0 1 3】

そこで、活物質表面へのCa、Al、Sr、Sc、Y、及びランタノイド系元素の保持量は、活物質中の全ニッケル含有量に対して、金属モル比換算で0.3～5%の範囲に規定することが望ましい。

【0 0 1 4】

ここで、Ca、Al、Sr、Sc、Y、及びランタノイド系元素などを活物質表面に保持させる形態としては2種類が考えられ、一つは、水酸化ニッケルの表面に前記元素を他の化合物と固溶させることなく保持させるものであり、別な一つは、水酸化ニッケルの表面に前記元素の化合物と他の元素の化合物との共析層を設けることで、他の化合物と固溶状態とするものである。

【0 0 1 5】

活物質表面にCa、Al、Sr、Sc、Y、及びランタノイド系元素をニッケルと固溶させる場合には、固溶させることなく保持させる場合と比べて、これらの固溶した元素が電解液と接触し難くなる。従って、活物質中の全ニッケル含有量に対して、金属モル比換算で0.3～5%の範囲に規定した上で、より効率的に、当該元素を電解液との界面に存在させるために、活物質中の表面部分の全金属に対して、金属モル比換算で20%以上に規定することが望ましい。

【0 0 1 6】

このように、活物質の表面にCa、Al、Sr、Sc、Y、及びランタノイド系元素からなる層を設けた場合、コバルトの固溶量を減少させても高温下での充電効率低下を抑制することができる。この観点から、コバルト固溶量を活物質中（ニッケル化合物を主体としたもの）のニッケル含有量に対して、金属モル比換算で0.5～3%の範囲に規定することで、高温時の充電効率低下を抑制し、作動電圧の高いニッケル極を安いコストで得ることができる。

【 0 0 1 7 】

要するに、本発明は、上記目的を達成するために、少なくとも、コバルトを固溶状態で含む水酸化ニッケルを主体とする活物質層の表面に、Ca、Al、Sr、Sc、Y及びランタノイド系元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含む化合物層が形成されている活物質を、導電性多孔体に充填してなるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、前記固溶状態のコバルトの比率が前記水酸化ニッケルのニッケルに対して金属モル比換算で0.5～3%であり、かつ前記活物質表面に形成されるCa、Al、Sr、Sc、Y及びランタノイド系元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含む化合物の比率が、活物質中の全ニッケルに対して、金属モル比換算で0.3～5.0%であることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

また、導電性多孔体基板に少なくとも、金属モル比換算でコバルトを固溶状態にて0.5～3%含む水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填した後、当該基板表面にCa、Al、Sr、Sc、Y及びランタノイド系元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含む化合物層を形成することを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

また、少なくとも、金属モル比換算でコバルトを固溶状態にて0.5～3%含む水酸化ニッケルを主体とする活物質表面に、Ca、Al、Sr、Sc、Y及びランタノイド系元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含む化合物層を形成した後、導電性多孔体基板に、当該活物質を充填することを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明にかかるアルカリ蓄電池用ニッケル極の実施の形態について図面を参照にしながら説明する。

【 0 0 2 1 】

〈全体構成〉

図1は、本実施の形態にかかるアルカリ蓄電池を示す分解斜視図である。

【 0 0 2 2 】

この電池は、正極板1及び負極板2とがセパレータ3を介して巻回されてなる

発電要素4が、電解液を注入した状態で、円筒状の外装缶6に収納された外観円筒形状のニッケル-カドミウム蓄電池である。なお、以下には、円筒形のものを例に挙げて説明するが角形のものであっても無論構わない。

【0023】

正極板1は、水酸化ニッケル等からなる正極活物質層がニッケル焼結基板に形成され、所定の厚み（例えば、0.7mm程度）に圧延、成形されてなる。

【0024】

負極板2は、パンチングメタルの両面に、水酸化カドミウムが結着剤によって結着されて、所定の厚さに圧延、成形されたものである。

【0025】

外装缶6上端の円形の開口部には、ガスケット11を介在させて、中央部が開口された封口板12が配置され、この封口板12に正極端子13が装着されている。この封口板12には、弁板8、おさえ板9が載置され、おさえ板9をコイルスプリング10で押圧する構造となっている。そして、弁板8、おさえ板9、コイルスプリング10は、電池内圧が上昇したときに矢印A方向に押圧されて、弁板部に間隙が生じ、内部のガスが大気中に放出されるようになっている。

【0026】

負極板2は、負極集電体5により外装缶6の底辺部に電氣的に接続され、外装缶6が負極端子を兼ねており、正極端子13は、正極集電体7及び封口板12を介して正極板1と電氣的に接続されている。

【0027】

<正極板1の詳細な構成について>

正極板1は、導電路となるニッケル基板と、その表面主に孔内部の表面に形成された水酸化ニッケル層と、その表面にイットリウムを含むイットリウム保持層とからなる。

【0028】

水酸化ニッケル層と、イットリウム保持層とが活物質を形成し、中でも水酸化ニッケル層が充放電反応の主たる役割を担う。

【0029】

ニッケル基体は、所定の多孔度（例えば、80%）を有し正極板中の主たる導電路を形成するものである。

【0030】

水酸化ニッケル層は、水酸化ニッケルを主体とし、コバルトが所定量固溶された層である。

【0031】

ここで固溶させるコバルトの固溶量は、上述したように、高温における充電効率を向上させ、作動電圧、及び製造コスト各要素を基に総合的に検討した結果、金属モル比換算で活物質中のニッケル基板に支持された水酸化ニッケル層のニッケルに対して0.5~3%の範囲内であることが望ましい。

【0032】

イットリウム保持層は、文字どおりイットリウムが保持された層であるが、イットリウム保持層におけるイットリウムの含有量は、上述したように、高温における充電効率を向上させ、且つエネルギー密度を高めるという観点から規定される。具体的には、金属モル比換算で活物質中の全ニッケルに対して0.3~5%の範囲内の量に規定することが望ましい。

【0033】

また、イットリウムを他の化合物に固溶させる場合、例えば、水酸化ニッケル中に固溶させることによって保持させる場合には、金属モル比換算で水酸化ニッケル層中のイットリウム保持層における全金属に対して20%以上の量保持させることが望ましい。

【0034】

なお、水酸化ニッケル層には、コバルトを用いる他、カドミウムなどのその他の金属を含有させたものであっても構わない。

【0035】

〈正極板1の作製方法について〉

水酸化ニッケル層表面へのイットリウムの保持形態に対応して、下記の2つの作製方法がある。以下、それぞれの作製方法について説明する。

【0036】

(1) 水酸化ニッケル層の表面にイットリウムのみを単独で、固溶させることなく水酸化イットリウムとして保持させる手法を用いた作製方法について

図 2 は、正極板 1 のかかる作製方法を示す工程図である。

【 0 0 3 7 】

この図に示すように、まず、工程 1 A において、所定の多孔度（例えば、80 %程度）のニッケル基板を、硝酸ニッケルと硝酸コバルトとを金属モル比で所定の比率（ニッケル 1 0 0 に対してコバルト 0 . 5 ~ 3 の範囲）で混合した溶液に浸漬させる。

【 0 0 3 8 】

次に、工程 2 A において、水酸化ナトリウム溶液に浸漬することによりアルカリ処理を行い、上記基板に充填された硝酸塩を水酸化物に化学変化させる。

【 0 0 3 9 】

次に、工程 3 A において、水洗・乾燥を行う。

【 0 0 4 0 】

次に、工程 4 A において、前記工程 1 A から工程 3 A を更に数回（例えば、4 回）繰り返して、金属モル比換算でニッケルに対して 0.5 ~ 3 % の範囲内の量コバルトが固溶された水酸化ニッケル層が得られる。このようにして得られたものを以下極板 A と呼ぶ。

【 0 0 4 1 】

次に、工程 5 A において、前記極板 A を硝酸イットリウムを主体とする所定の濃度の硝酸イットリウム溶液に浸漬した後、アルカリ処理を行い、水酸化ニッケル層の表面に水酸化イットリウムを析出させ、水酸化イットリウム層を形成する。これにより、水酸化ニッケル層の表面にイットリウムが金属モル比換算で全ニッケルに対して 0.3 ~ 5 % 保持される。

【 0 0 4 2 】

以上の工程 1 A から工程 5 A の各工程を経て、正極板 1 が完成される。

【 0 0 4 3 】

(2) 水酸化ニッケル層の表面にイットリウムを固溶状態で保持させる場合

図 3 は、正極板 1 のかかる作製方法を示す工程図である。

【 0 0 4 4 】

この図に示すように、工程 1 B から工程 4 B までは前記工程 1 A から工程 4 A と同様の工程により、前記極板 A を作製する。

【 0 0 4 5 】

次に、工程 5 B において、前記極板 A を、硝酸ニッケルと硝酸イットリウムとを金属モル比で所定の比率（全体を 1 0 0 としたときにイットリウムが 2 0 % 以上）の混合液に浸漬した後、アルカリ処理を行い、水酸化ニッケル層の表面に水酸化イットリウム及び水酸化ニッケルを析出（共析）させ、イットリウムが固溶されたイットリウム保持層を形成する。これにより、水酸化ニッケル層の表面にイットリウムが金属モル比換算で活物質中の全ニッケルに対して 0.3 ~ 5 %、しかも表面部分の全金属に対して 2 0 % 以上固溶状態で保持される。

【 0 0 4 6 】

以上の工程 1 B から工程 5 B の各工程を経て、正極板 1 が完成される。

【 0 0 4 7 】

＜実験＞

次に、コバルトの固溶量並びにイットリウムの保持形態及びイットリウムの保持量について実験的に検討した内容について説明する。

【 0 0 4 8 】

実験 1

（実験に供したニッケルカドミウム蓄電池）

まず、多孔度 8 0 % のニッケル基板を、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸カドミウムを金属モル比率で、 $Ni : Co : Cd = 100 : 1 : 2$ の割合で混合した溶液に浸漬させる。その後、アルカリ処理を行うという工程を複数回繰返し、水酸化ニッケルを主体とする活物質をニッケル基体に保持形成させる。

【 0 0 4 9 】

その後、pH 5 に調整した 0.5 M の硝酸イットリウム溶液に 3 0 分浸漬・乾燥後、アルカリ処理を施し水酸化イットリウムを生成させる。

【 0 0 5 0 】

以上のような工程を経ることによって、全ニッケルに対して、金属モル比換算

で活物質中の全ニッケルに対して 1 % のイットリウムが保持されたニッケル極板 E 1 が形成される。

【 0 0 5 1 】

対象として、水酸化イットリウムを水酸化ニッケルを主体とする層の表面に保持させる工程を省略し、硝酸ニッケル、硝酸コバルト及び硝酸カドミウムの前記混合溶液に、更に硝酸イットリウムを、金属モル比率でニッケルに対してイットリウムが 1 % となるように混合した溶液を用いて、ニッケル基板にニッケルを主体とする活物質層を形成したニッケル極 R 1 を準備した。

【 0 0 5 2 】

このようにして作製したニッケル極 E 1 及びニッケル極 R 1 を正極とし、カドミウムを用いてなる極板を負極とする公称容量 1 . 2 A h、S C サイズのニッケルカドミウム蓄電池を作製し、電池の特性を評価した。ニッケル極 E 1 を用いて作製した電池を電池 E C 1 と、ニッケル極 R 1 を用いて作製した電池 R C 1 と表記する。

【 0 0 5 3 】

(電池特性の評価)

電池特性の評価は、高温での充電特性及び作動電圧を評価することにより行った。

【 0 0 5 4 】

* 高温充電特性

電池外温 6 0 ℃において、0.1C × 1 6 時間充電し、3 時間 2 5 ℃にて放置後、同温度で 0.8V になるまで 1 C 放電した際の放電容量を測定し、下記式 1 を用いて算出した活物質利用率により評価した。

活物質利用率 (%) = (0.8V までの放電容量) / 水酸化ニッケルの理論容量) × 1 0 0 … (式 1)

* 作動電圧

作動電圧は、電池外温 2 5 ℃にて 0.1C × 1 6 時間充電し、1C 放電した場合の

中間電圧 (V) を作動電圧として測定した。

【 0 0 5 5 】

下記表 1 に評価結果を示す。

【 0 0 5 6 】

【表 1】

正極	活物質利用率(%)
E1	61.1
R1	53.4

この表 1 に示すように、正極において、イットリウムを水酸化ニッケル中に固溶させて万遍なく存在させた電池 R C 1 (正極 R 1 を用いたもの) よりも、その表面に露出させて層状に存在させた電池 E C 1 (正極 E 1 を用いたもの) の方が、活物質利用率は大きくなることが分る。このことから、電池 E C 1 は、電池 R C 1 よりも高温での充電効率が低いことが分る。

【 0 0 5 7 】

実験 2

(実験に供したニッケルカドミウム蓄電池)

まず、多孔度 8 0 % のニッケル基板を、硝酸ニッケル、硝酸カドミウムを金属モル比率で、 $Ni : Cd = 100 : 2$ の割合で混合した溶液に浸漬させる。その後、アルカリ処理を行うという工程を複数回繰返し、コバルトの固溶量がゼロの水酸化ニッケルを主体とする活物質をニッケル基体に保持形成させる。

【 0 0 5 8 】

その後、p H 5 に調整した 0.5 M の硝酸イットリウム溶液に 3 0 分浸漬・乾燥後、アルカリ処理を施し水酸化イットリウムを生成させる。

【 0 0 5 9 】

以上のような工程を経ることによって、水酸化ニッケル層に対して、コバルトが固溶されておらず、全ニッケルに対して金属モル比換算で 1 % イットリウムが

保持されたニッケル極板 E 2 が形成される。

【 0 0 6 0 】

上記同様にしてカドミウム配合量は変えないが、コバルトを所定量加えた混合溶液を用いて、コバルトの固溶量が水酸化ニッケル層のニッケルに対して、0.2%、0.5%、2%、3%、4%、5%、6%、7%各量に規定され、イットリウムが活物質中の全ニッケルに対して1%表面に保持されたニッケル正極 E 3、E 4、E 5、E 6、E 7、E 8、E 9 及び E 1 0 を準備した。

【 0 0 6 1 】

そして、前記ニッケル極 E 2、E 3、E 4、E 5、E 6、E 7、E 8、E 9、及び E 1 0 を正極として上記同様の公称容量及びサイズのニッケルカドミウム蓄電池を作製し、電池の特性を評価した。

【 0 0 6 2 】

(電池特性の評価)

電池特性の評価は、高温での充電特性及び作動電圧を上記同様に評価することにより行った。その結果を図 4 に示す。線分 1 は、コバルトの固溶量と作動電圧との関係を示す特性曲線であり、線分 2 は、コバルトの固溶量と活物質利用率との関係を示す特性曲線である。

【 0 0 6 3 】

この図 4 から、コバルトの固溶量が増すほど、作動電圧は低下する傾向が認められた。一方、コバルトの固溶量が増すほど、活物質利用率(%)は増加する傾向が認められた。

【 0 0 6 4 】

この傾向と、実際の製造にかかるコストとから総合的に判断すると、コバルトの固溶量は、ニッケル基板に支持された水酸化ニッケル層のニッケルに対して金属モル比換算で0.5%~3%の範囲が望ましいと言える。

【 0 0 6 5 】

実験 3

(実験に供したニッケルカドミウム蓄電池)

まず、多孔度 8 0 % のニッケル基板を、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸カ

ドミウムを金属モル比率で、 $Ni : Co : Cd = 100 : 1 : 2$ の割合で混合した溶液に浸漬させる。その後、アルカリ処理を行うという工程を複数回繰返し、水酸化ニッケルを主体とする活物質をニッケル基体に保持形成させる。そして、同様の工程によってこれら基板を複数用意する。

【 0 0 6 6 】

その後、これらそれぞれに0M、0.02M、0.05M、0.1M、0.2M、0.3M、0.4M、0.5M、0.6M、0.7M、0.8M、0.9M、又は1.0M各濃度の硝酸イットリウム溶液に30分浸漬・乾燥後、それぞれの基板においてアルカリ処理を施し水酸化イットリウムを生成させる。

【 0 0 6 7 】

以上のような工程を経ることによって、水酸化ニッケル層のニッケルに対して、金属モル比換算で、コバルトが1%固溶され、イットリウムが活物質中の全ニッケルに対して金属モル比で0、0.1、0.3、0.5、1.1、2.0、3.2、4.1、5.3、6.2、7.0、8.1、9.0%保持されたニッケル極板E11、E12、E13、E14、E15、E16、E17、E18、E19、E20、E21、E22、及びE23が形成される。

【 0 0 6 8 】

このようにして作製したニッケル極E11、E12、E13、E14、E15、E16、E17、E18、E19、E20、E21、E22、及びE23を正極として上記同様の公称容量及びサイズのニッケルカドミウム蓄電池を作製し、電池の特性を評価した。

【 0 0 6 9 】

(電池特性の評価)

電池特性の評価は、高温での充電特性及び作動電圧を上記同様に評価することにより行った。その結果を図5に示す。線分3は、イットリウムの保持量と作動電圧との関係を示す特性曲線であり、線分4は、イットリウムの保持量と活物質利用率との関係を示す特性曲線である。

【 0 0 7 0 】

この図5から、イットリウムの保持量が増すほど、作動電圧は低下する傾向が

認められた。一方、イットリウムの保持量が増すほど、活物質利用率(%)は増加する傾向が認められた。

【 0 0 7 1 】

詳細に検討すると、イットリウムの保持量がニッケルに対してモル比換算で0.3%未満となると0.3%以上の範囲に規定する場合よりも活物質利用率が低下する度合い大きい。

【 0 0 7 2 】

また、イットリウムの保持量がニッケルに対してモル比換算で5%を超えると、5%以下に規定する場合よりも作動電圧が低下する度合いは大きい。

【 0 0 7 3 】

従ってこの結果からすると、イットリウムの保持量は、活物質中の全ニッケルに対して金属モル比換算で0.3%~5%の範囲が望ましいと言える。

【 0 0 7 4 】

実験 4

(実験に供したニッケルカドミウム蓄電池)

まず、多孔度80%のニッケル基板を、硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸カドミウムを金属モル比率で、 $Ni : Co : Cd = 100 : 1 : 2$ の割合で混合した溶液に浸漬させる。その後、アルカリ処理を行うという工程を複数回繰返し、水酸化ニッケルを主体とする活物質をニッケル基体に保持形成させる。そして、同様の工程によってこれら基板を複数用意する。

【 0 0 7 5 】

その後、硝酸ニッケル、硝酸イットリウムを金属モル比率で、 $Ni : Y = 0 : 100$ 、 $10 : 90$ 、 $20 : 80$ 、 $50 : 50$ 、 $80 : 20$ 、 $90 : 10$ 、又は $100 : 0$ の各割合で混合した溶液にそれぞれの基板を30分浸漬・乾燥後、それぞれの基板においてアルカリ処理を施し水酸化イットリウムを生成させる。

【 0 0 7 6 】

以上のような工程を経ることによって、水酸化ニッケル層のニッケルに対して、金属モル比換算で、コバルトが1%固溶され、イットリウムが活物質中の全ニッケルに対して0、0.4、1.0、2.1、3.3、3.6、4.1%保持(

固溶) されたニッケル極板 E 2 4、E 2 5、E 2 6、E 2 7、E 2 8、E 2 9、及び E 3 0 が形成される。

【 0 0 7 7 】

このようにして作製したニッケル極 E 2 4、E 2 5、E 2 6、E 2 7、E 2 8、E 2 9、及び E 3 0 を正極として上記同様の公称容量のニッケルカドミウム蓄電池を作製し、電池の特性を評価した。

【 0 0 7 8 】

(電池特性の評価)

電池特性の評価は、高温での充電特性を上記同様に評価することにより行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 9 】

【表 2】

	活物質利用率(%)	Y固溶率(%)
E30	61.6	4.1
E29	61.5	3.6
E28	61.3	3.3
E27	60.5	2.1
E26	60.1	1.0
E25	55.5	0.4
E24	52.9	0.0

この表に示すように、イットリウムと電解液との接触面積が多い方が、活物質利用率は概ね大きくなっているが、固溶量が表面部分において 20% を下回ると大きく低下する。

【0080】

これは、イットリウムと電解液との接触面積に起因していると考えられ、固溶量が表面部分において 20% を下回ると、イットリウムと電解液との接触面積が低下するためと考えられる。

【0081】

従って、この結果からすると、イットリウムを固溶させる場合には、表面層部分における全金属に対して金属モル比換算で 20% 以上となるように固溶させることが望ましいと言える。

【0082】

なお、上記説明では、ニッケル基板に、アルカリ処理等によって、水酸化ニッケル層、水酸化イットリウム層、或いは水酸化イットリウム及び水酸化ニッケルの共析層を積層したが、この他にも、予めコバルトを所定量固溶させた水酸化ニッケル粒子を作製し、その各粒子表面に水酸化イットリウム単独や、水酸化イットリウム及び水酸化ニッケルの共析物で被覆することによって正極活物質を作製することも可能である。そして、このようにして作製した活物質粒子をニッケル 3 次元多孔体に充填して正極板とすることができる。

【0083】

また、上記イットリウムに替えて、Ca, Al, Sr, Sc 及びランタノイド系元素を用いても同様に実施することができる。なお、イットリウムを含め、これらの元素は単独で用いることもできるし、複数を混合して用いることもできる。

【0084】

また、上記説明では、アルカリ蓄電池としてニッケルカドミウム蓄電池を例に挙げて説明したが、ニッケル水素蓄電池等であっても無論構わない。

【0085】

【発明の効果】

以上説明してきたことから明らかなように、本発明は、少なくとも、コバルトを固溶状態で含む水酸化ニッケルを主体とする活物質層の表面に、Ca、Al、Sr、Sc、Y及びランタノイド系元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含む化合物層が形成されている活物質を、導電性多孔体に充填してなるアルカリ蓄電池用ニッケル極において、前記固溶状態のコバルトの比率が前記水酸化ニッケルのニッケルに対して金属モル比換算で0.5～3%であり、かつ前記活物質表面に形成されるCa、Al、Sr、Sc、Y及びランタノイド系元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含む化合物の比率が、活物質中の全ニッケルに対して、金属モル比換算で0.3～5.0%であることを特徴とする。

【0086】

また、導電性多孔体基板に少なくとも、金属モル比換算でコバルトを固溶状態にて0.5～3%含む水酸化ニッケルを主体とする活物質を充填した後、当該基板表面にCa、Al、Sr、Sc、Y及びランタノイド系元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含む化合物層を形成することを特徴とする。

【0087】

少なくとも、金属モル比換算でコバルトを固溶状態にて0.5～3%含む水酸化ニッケルを主体とする活物質表面に、Ca、Al、Sr、Sc、Y及びランタノイド系元素から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含む化合物層を形成した後、導電性多孔体基板に、当該活物質を充填することを特徴とする。

【0088】

これらにより、より安価で、かつアルカリ蓄電池に適用し高温充電したときの効率低下を抑制し、更に高い作動電圧を実現可能とするアルカリ蓄電池用ニッケル極が実現される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施の形態にかかるアルカリ蓄電池を示す分解斜視図である。

【図2】

正極板1を作製する一つ目の方法を示す工程図である。

【図3】

正極板 1 を作製する 2 つ目の方法を示す工程図である。

【図 4】

正極におけるコバルトの固溶量と作動電圧及び活物質利用率との関係を示す特性図である。

【図 5】

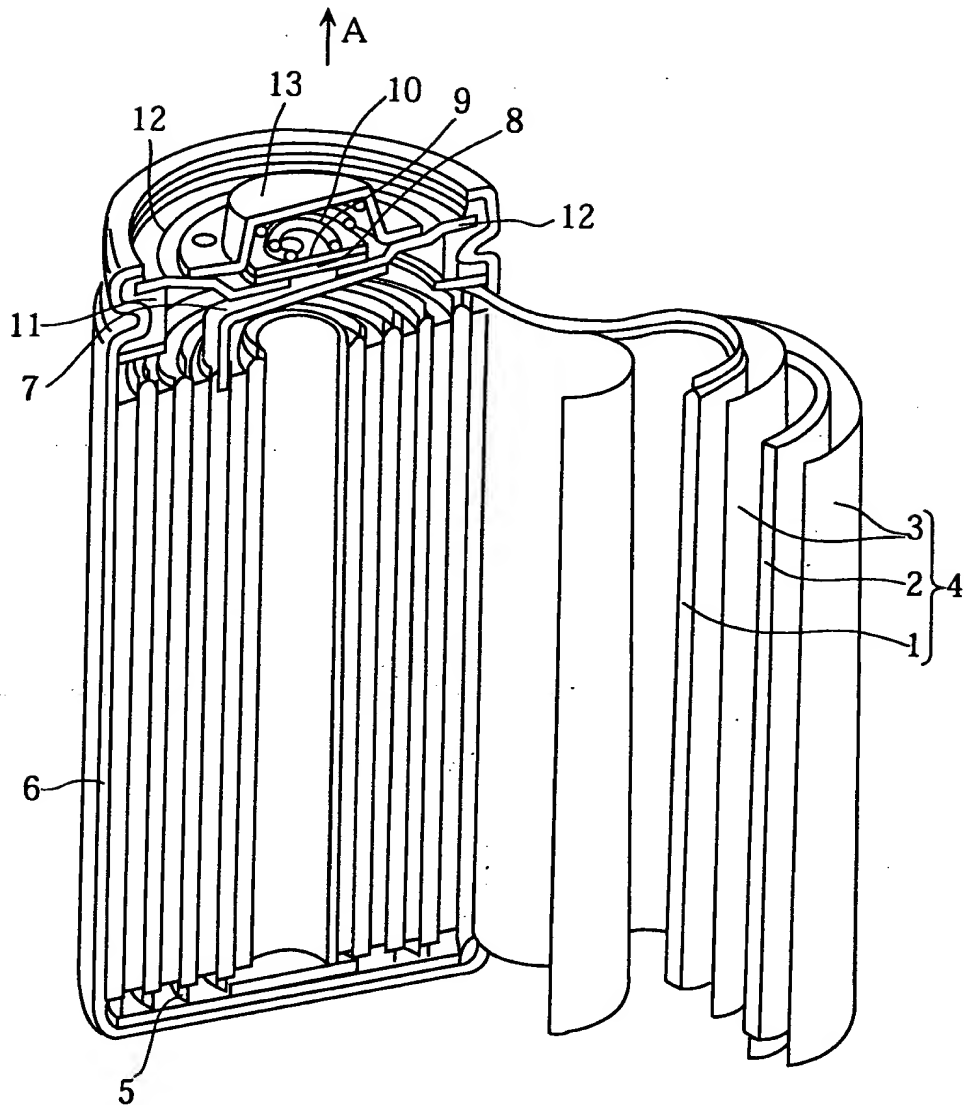
正極におけるイットリウムの保持量と作動電圧及び活物質利用率との関係を示す特性図である。

【符号の説明】

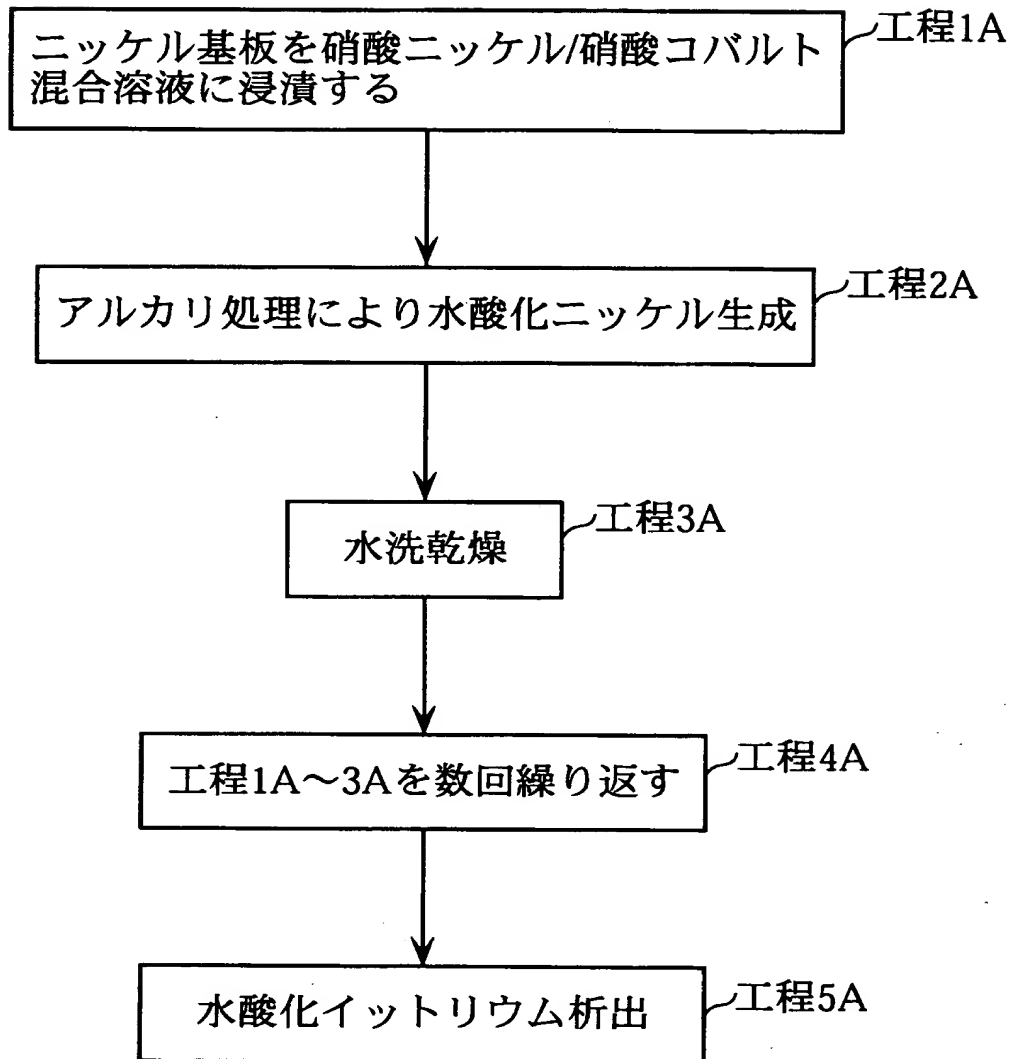
- 1 正極板
- 2 負極板
- 3 セパレータ
- 4 発電要素
- 5 負極集電体
- 6 外装缶
- 7 正極集電体
- 8 弁板
- 9 おさえ板
- 10 スプリングコイル
- 11 ガスケット
- 12 封口板
- 13 正極端子

【書類名】 図面

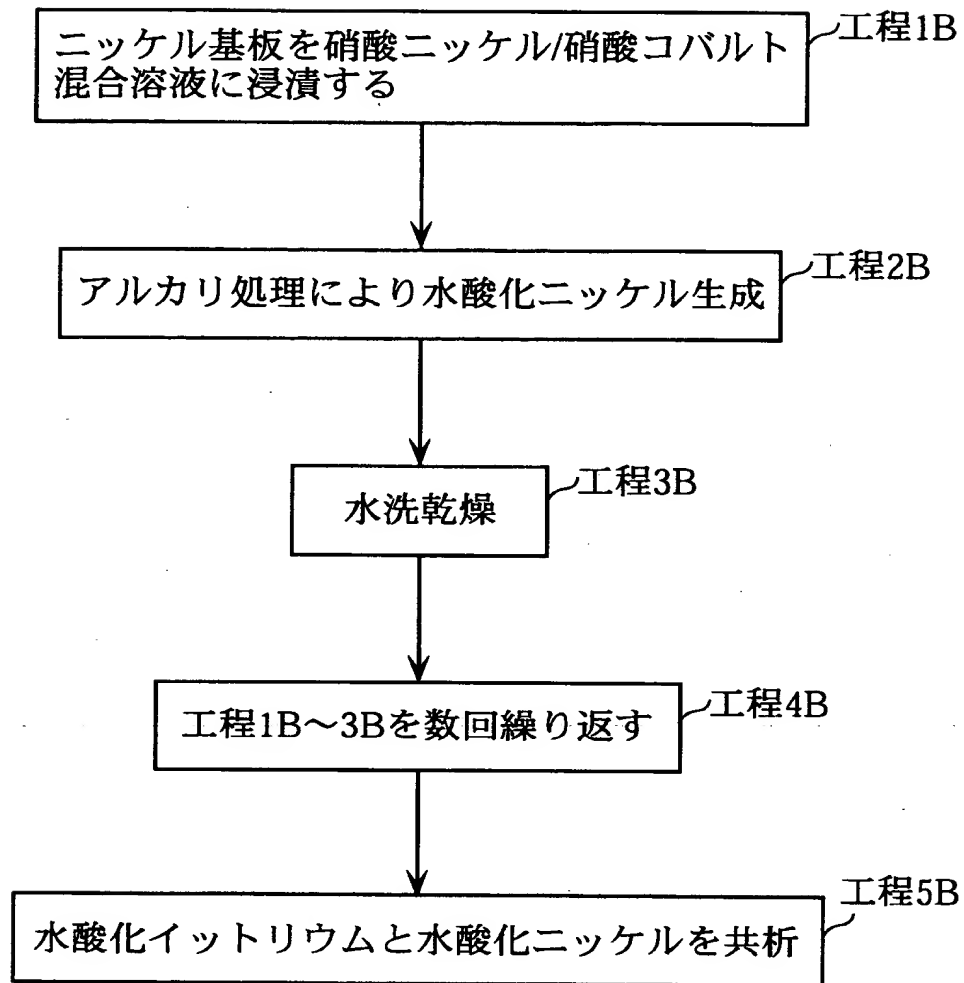
【図 1】



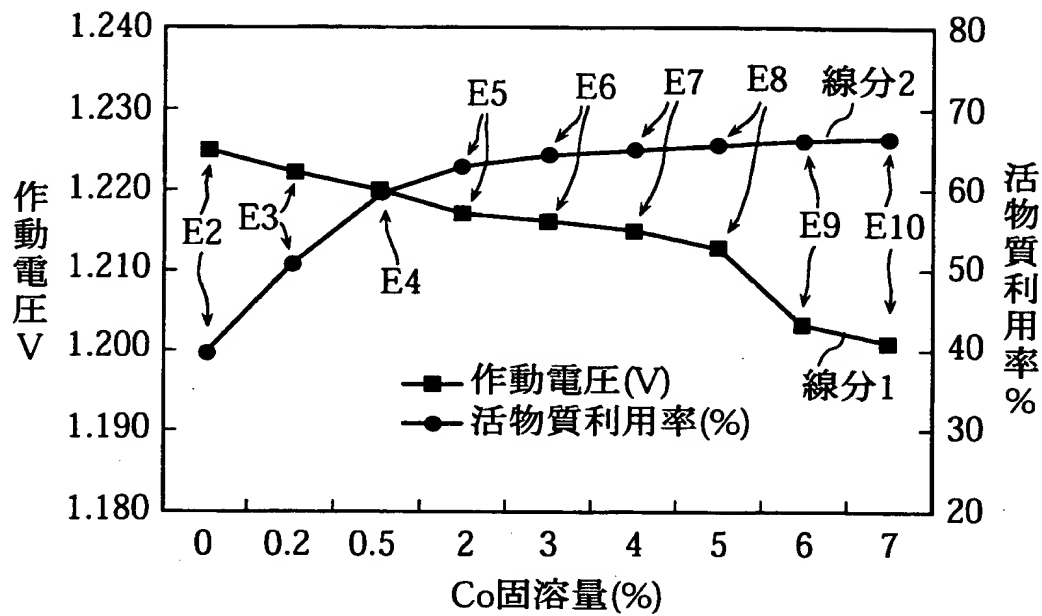
【図 2】



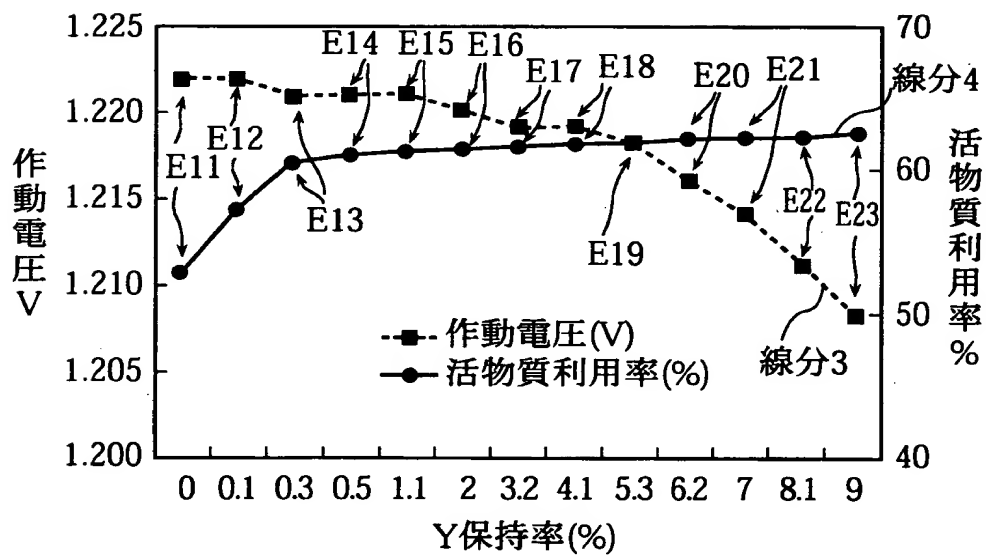
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温での充電特性に優れ、製造コストがさほど高くないアルカリ蓄電池用ニッケル極を提供すること。

【解決手段】 コバルトが固溶された水酸化ニッケル層とイットリウム保持層とから活物質が構成されている。そして、活物質中のコバルトの固溶量は、活物質中の全ニッケルに対して金属モル比換算で0.5～3%であり、イットリウムの保持量は、活物質中の全ニッケルに対して、金属モル比換算で0.3～5%である。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日	1993年10月20日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
氏 名	三洋電機株式会社